

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **2004-057993**(43)Date of publication of  
application : **26.02.2004**

(51)Int.Cl.

**B01D 71/02**  
**B01D 53/22**  
**B01D 67/00**  
**B01D 69/10**  
**B01D 69/12**  
**C25D 5/02**  
**C25D 5/26**  
**C25D 5/50**  
**C25D 7/00**  
**// C01B 3/56**  
**H01M 8/06**

(21)Application  
number :**2002-222415**(71)  
Applicant :**DAINIPPON PRINTING CO LTD**

(22)Date of filing :

**31.07.2002**(72)Inventor : **YAGI YUTAKA****(54) METHOD OF MANUFACTURING HYDROGEN PRODUCING FILTER**

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of manufacturing a hydrogen producing filter which is used in a reformer for a fuel cell so that high-purity hydrogen gas can be produced stably.

**SOLUTION:** This hydrogen producing filter is manufactured by sticking an electrically insulating film onto one side of an electrically conductive base material having several through-holes at a sticking step, forming a copperized layer on the film-unstuck side of the base material to bury the through-holes at a copperizing step, forming a Pd alloy film on the film-removed side of the base material by plating at a film forming step and removing the copperized layer by selectively etching at a removing step.

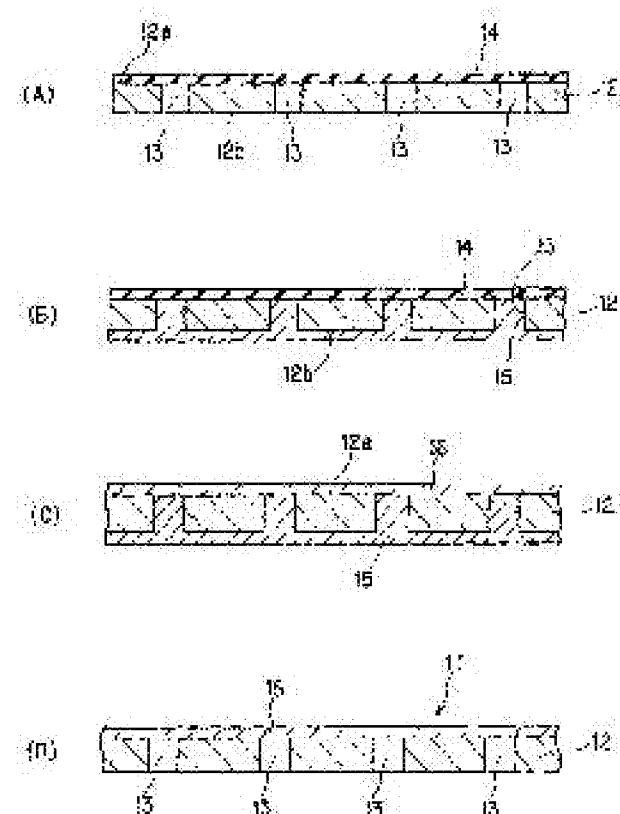


FIG. 1

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-57993

(P2004-57993A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

**B01D 71/02**  
**B01D 53/22**  
**B01D 67/00**  
**B01D 69/10**  
**B01D 69/12**

F I

B01D 71/02 500  
B01D 53/22  
B01D 67/00  
B01D 69/10  
B01D 69/12

テーマコード(参考)

4D006  
4G140  
4K024  
5H027

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-222415(P2002-222415)

(22) 出願日

平成14年7月31日(2002.7.31)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(74) 代理人 100095463

弁理士 米田 潤三

(74) 代理人 100098006

弁理士 皿田 秀夫

(72) 発明者 八木 裕

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

F ターム(参考) 4D006 GA41 HA42 JB09 MA03 MA09

MC02X NA31 NA45 NA50 PB18

PB66 PC80

4G140 FA02 FB09 FC01 FE01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水素製造用フィルタの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】燃料電池の改質器に使用して高純度の水素ガスを安定して製造可能な水素製造用フィルタの製造方法を提供する。

【解決手段】貼設工程にて複数の貫通孔を有する導電性基材の一方の面に絶縁性フィルムを貼設し、銅めっき工程にて絶縁性フィルムを貼設していない導電性基材の面に貫通孔を埋めるように銅めっき層を形成し、膜形成工程にて絶縁性フィルムを除去した後の導電性基材面にめっきによりPd合金膜を形成し、除去工程にて銅めっき層を選択エッチングにより除去することにより水素製造用フィルタを製造する。

【選択図】 図1

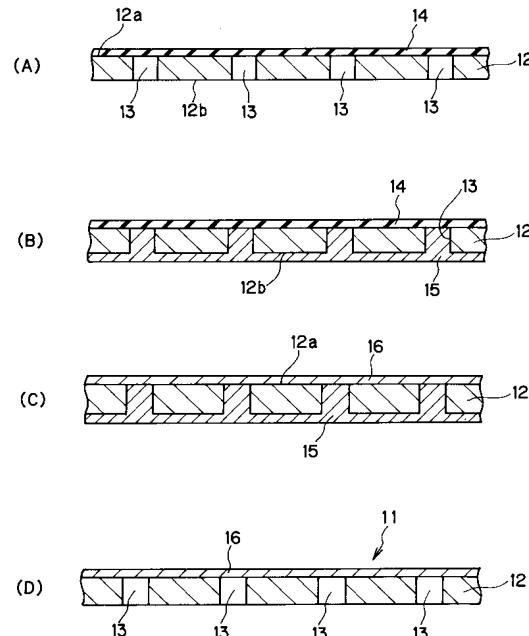


FIG. 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

複数の貫通孔を有する導電性基材の一方の面に絶縁性フィルムを貼設する貼設工程と、該絶縁性フィルムを貼設していない前記導電性基材の面に前記貫通孔を埋めるように銅めっき層を形成する銅めっき工程と、前記絶縁性フィルムを除去した後の導電性基材面にめっきにより Pd 合金膜を形成する膜形成工程と、前記銅めっき層を選択エッチングにより除去する除去工程と、を有することを特徴とする水素製造用フィルタの製造方法。

**【請求項 2】**

複数の貫通孔を有する導電性基材の該貫通孔に樹脂部材を充填する充填工程と、前記導電性基材の一方の面に無電解めっき及び真空成膜法のいずれかにより Pd 合金膜を成膜して導電性下地層を形成する下地形成工程と、前記導電性下地層上にめっきにより Pd 合金膜を形成する膜形成工程と、前記樹脂部材のみを溶解して除去する除去工程と、を有することを特徴とする水素製造用フィルタの製造方法。

**【請求項 3】**

前記膜形成工程では、電解めっきにより Pd 合金膜を形成することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の水素製造用フィルタの製造方法。

**【請求項 4】**

前記膜形成工程では、まず Pd 合金を構成する各成分の薄膜をめっきにより積層し、その後、熱処理を施して成分拡散により Pd 合金膜を形成することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の水素製造用フィルタの製造方法。

**【請求項 5】**

導電性基材の両面に所定のレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクとして両面から前記導電性基材をエッチングして複数の貫通孔を形成するエッチング工程と、前記導電性基材の前記貫通孔内を閉塞するように電解めっきにより Pd 合金膜を形成する膜形成工程と、前記レジストパターンを除去する除去工程と、を有することを特徴とする水素製造用フィルタの製造方法。

**【請求項 6】**

前記膜形成工程では、まず Pd 合金を構成する各成分の薄膜を電解めっきにより積層し、その後、熱処理を施して成分拡散により Pd 合金膜を形成することを特徴とする請求項 5 に記載の水素製造用フィルタの製造方法。

**【請求項 7】**

前記導電性基材はステンレス基板であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載の水素製造用フィルタの製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、水素製造用フィルタの製造方法に係り、特に燃料電池用に各種の炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素リッチガスを生成するための水素製造用フィルタの製造方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

近年、地球環境保護の観点で二酸化炭素等の地球温暖化ガスの発生がなく、また、エネルギー効率が高いことから、水素を燃料とすることが注目されている。特に、燃料電池は水素を直接電力に変換できることや、発生する熱を利用するコジェネレーションシステムにおいて高いエネルギー変換効率が可能なことから注目されている。これまで燃料電池は宇宙開発は海洋開発等の特殊な条件において採用されてきたが、最近では自動車や家庭用分

散電源用途への開発が進んでいる。また、携帯機器用の燃料電池も開発されている。

### 【0003】

燃料電池は、天然ガス、ガソリン、ブタンガス、メタノール等の炭化水素系燃料を改質して得られる水素リッチガスと、空気中の酸素とを電気化学的に反応させて直接電気を取り出す発電装置である。一般に燃料電池は炭化水素系燃料を水蒸気改質して水素リッチガスを生成する改質器と、電気を発生させる燃料電池本体と、発生した直流電気を交流に変換する変換器等で構成されている。

このような燃料電池は、燃料電池本体に使用する電解質、反応形態等により、リン酸型燃料電池（P A F C）、溶融炭酸塩型燃料電池（M C F C）、固体酸化物型燃料電池（S O F C）、アルカリ型燃料電池（A F C）、固体高分子型燃料電池（P E F C）の5種類がある。このうち、固体高分子型燃料電池（P E F C）は、リン酸型燃料電池（P A F C）、アルカリ型燃料電池（A F C）等の他の燃料電池と比較して、電解質が固体である点において有利な条件を備えている。  
10

### 【0004】

しかし、固体高分子型燃料電池（P E F C）は触媒に白金を使用し、かつ、作動温度が低いため、電極触媒が少量のCOによって被毒し、特に高電流密度領域において性能劣化が著しいという欠点がある。このため、改質器で生成された改質ガス（水素リッチガス）に含有されるCO濃度を10 ppm程度まで低減して高純度水素を製造する必要がある。改質ガスからのCO除去の方法の一つとして、Pd合金膜をフィルタとして使用した膜分離法が用いられている。Pd合金膜は、膜にピンホールやクラック等がなければ原理的には水素のみが透過可能であり、改質ガス側を高温高圧（例えば、300°C、3~100kg/cm<sup>2</sup>）とすることにより、低水素分圧側に水素を透過する。  
20

### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

上記のような膜分離法では、水素の透過速度は膜厚に反比例するため薄膜化が要求されるが、Pd合金膜は機械的強度の面から、単体では30 μm程度までの薄膜化が限度であり、膜厚が十数μm程度のPd合金膜を使用する場合には、Pd合金膜の低水素分圧側に多孔構造の支持体を配置していた。しかし、Pd合金膜と支持体とを別体で改質器に装着するので、良好なシーリングを得るための作業性が悪く、また、Pd合金膜と支持体との擦れが生じてPd合金膜の耐久性が十分ではないという問題があった。  
30

上記の問題を解消するために、接着剤を用いてPd合金膜と多孔構造の支持体とを一体化したフィルタが開発されている。しかし、支持体の孔部に位置するPd合金膜から接着剤を除去する必要があり製造工程が煩雑であるという問題があった。また、改質器において高温高圧下で使用されるので、接着剤の劣化が避けられずフィルタの耐久性が不十分であった。

本発明は上述のような事情に鑑みてなされたものであり、燃料電池の改質器に使用して高純度の水素ガスを安定して製造可能な水素製造用フィルタの製造方法を提供すること目的とする。

### 【0006】

#### 【課題を解決するための手段】

このような目的を達成するために、本発明は、複数の貫通孔を有する導電性基材の一方の面に絶縁性フィルムを貼設する貼設工程と、該絶縁性フィルムを貼設していない前記導電性基材の面に前記貫通孔を埋めるように銅めっき層を形成する銅めっき工程と、前記絶縁性フィルムを除去した後の導電性基材面にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、前記銅めっき層を選択エッティングにより除去する除去工程と、を有するような構成とした。

本発明は、複数の貫通孔を有する導電性基材の該貫通孔に樹脂部材を充填する充填工程と、前記導電性基材の一方の面に無電解めっき及び真空成膜法のいずれかによりPd合金膜を成膜して導電性下地層を形成する下地形成工程と、前記導電性下地層上にめっきによりPd合金膜を形成する膜形成工程と、前記樹脂部材のみを溶解して除去する除去工程と、  
40

を有するような構成とした。

#### 【0007】

本発明の他の態様として、前記膜形成工程では、電解めっきにより Pd 合金膜を形成するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記膜形成工程では、まず Pd 合金を構成する各成分の薄膜をめっきにより積層し、その後、熱処理を施して成分拡散により Pd 合金膜を形成するような構成とした。

また、本発明は、導電性基材の両面に所定のレジストパターンを形成し、該レジストパターンをマスクとして両面から前記導電性基材をエッチングして複数の貫通孔を形成するエッチング工程と、前記導電性基材の前記貫通孔内を閉塞するように電解めっきにより Pd 合金膜を形成する膜形成工程と、前記レジストパターンを除去する除去工程と、を有するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記膜形成工程では、まず Pd 合金を構成する各成分の薄膜を電解めっきにより積層し、その後、熱処理を施して成分拡散により Pd 合金膜を形成するような構成とした。

本発明の他の態様として、前記導電性基材はステンレス基板であるような構成とした。

上記のような本発明では、Pd 合金膜が薄くても、導電性基材に高い強度で固着され一体化されているので、フィルタの耐久性が極めて高いものとなる。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について図面を参照して説明する。

図 1 は本発明の水素製造用フィルタの製造方法の一実施形態を示す工程図である。

本発明の製造方法は、まず、貼設工程において、複数の貫通孔 13 を有する導電性基材 12 の一方の面 12a に絶縁性フィルム 14 を貼設する（（図 1 (A)））。導電性基材 12 の材質としては、SUS304、SUS430 等のオーステナイト系、フェライト系のステンレス等を挙げることができ、厚みは 20～500 μm、好ましくは 50～300 μm の範囲内で適宜設定することができる。また、貫通孔 13 は、所定のレジストパターンを介したエッチング、打ち抜き、レーザ加工等の手段により形成したものであり、個々の貫通孔 13 の開口寸法は 10～500 μm、好ましくは 50～300 μm の範囲内、導電性基材 12 の全面積に占める複数の貫通孔 13 の開口面積の合計を 5～75%、好ましくは 10～50% の範囲内とすることができる。尚、上記の開口寸法は、貫通孔 13 の開口形状が円形状の場合の場合は直径であり、開口形状が多角形等の場合は最大開口部位と最小開口部位の平均である。以下、本発明において同様である。

#### 【0009】

上記の絶縁性フィルム 14 は、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の樹脂フィルムを使用することができる。このような絶縁性フィルム 14 の厚みは、材質、電気絶縁性能、フィルム強度等を考慮して適宜設定することができ、例えば、30～300 μm 程度とすることができる。導電性基材 12 上への絶縁性フィルム 14 の貼設は、ポリアミド系等の接着剤を用いた方法、絶縁性フィルムの熱融着性を利用した方法等により行うことができる。

次に、銅めっき工程において、絶縁性フィルム 14 を貼設していない導電性基材面 12b に対して銅めっきを行って、貫通孔 13 を埋めるように銅めっき層 15 を形成する（（図 1 (B)））。この銅めっき工程は、貫通孔 13 を銅めっきにより埋めることが目的であり、導電性基材面 12b 上に形成される銅めっき層 15 の厚み、形状には特に制限はない。

#### 【0010】

次いで、膜形成工程において、上記の絶縁性フィルム 14 を除去し、除去後の導電性基材面 12a 上にめっきにより Pd 合金膜 16 を形成する（（図 1 (C)））。絶縁性フィルム 14 の除去は、剥離あるいは溶解により行うことができる。また、Pd 合金膜 16 の形成は、電解めっきにより直接 Pd 合金膜を形成する方法、電解めっき、あるいは、無電解めっきにより Pd 合金を構成する各成分の薄膜を導電性基材面 12a 上に積層し、その後、熱

10

20

30

40

50

処理を施して成分拡散により Pd 合金膜を形成する方法等により行うことができる。例えば、めっきにより Pd を 10 μm の厚みで形成し、この上にめっきにより Ag を 1 μm の厚みで形成し、その後、250 °C、10 分間の熱処理を施すことにより Pd 合金化することができる。また、Pd / Ag / Pd 3 層、Pd / Ag / Pd / Ag 4 層等の多層めっきを行った後、熱処理を施してもよい。形成する Pd 合金薄膜 16 の厚みは 0.5 ~ 30 μm、好ましくは 1 ~ 15 μm 程度とすることができます。

尚、導電性基材面 12a に、例えば、Ni ストライクめっきを施すことにより、形成される Pd 合金膜 16 に対する密着性を高めることができる。このような Ni ストライクめっきの厚みは、例えば、0.01 ~ 0.1 μm の範囲で設定することができる。

#### 【0011】

10

次に、除去工程において、選択エッチングより銅めっき層 15 を除去することにより、水素製造用フィルタ 11 を得る（図 1 (D)）。選択エッチングは、アンモニア系のエッチング液を使用し、スプレー方式、浸漬方式、吹きかけ等により行うことができる。

上記のように製造された水素製造用フィルタ 11 は、Pd 合金膜 16 が導電性基材 12 に対して高い強度で固着されており、水素透過効率を高めるために Pd 合金膜を薄くしても、耐久性が極めて高いフィルタである。また、接着剤は使用されていないため、耐熱性に優れ高温高圧下での使用が可能であり、さらに、改質器への装着等の作業性にも優れている。

#### 【0012】

20

図 2 は本発明の水素製造用フィルタの製造方法の他の実施形態を示す工程図である。

まず、充填工程において、導電性基材 22 に設けられた複数の貫通孔 23 に樹脂部材 24 を充填する（図 2 (A)）。導電性基材 22 の材質、厚みは、上述の導電性基材 12 と同様とすることができる。貫通孔 23 の形成方法、寸法、形成密度も上述の貫通孔 13 と同様とすることができる。また、導電性基材 22 は、貫通孔 23 を形成した後、例えば、Ni ストライクめっきを施して、後工程で形成される Pd 合金膜に対する密着性を高めることができる。このような Ni ストライクめっきの厚みは、例えば、0.01 ~ 0.1 μm の範囲で設定することができる。

#### 【0013】

30

上記の樹脂部材は、後述の下地形成工程、膜形成工程において安定した耐性を示し、かつ、除去工程において確実に溶解除去できるものであり、例えば、ノボラック系レジスト樹脂等を使用することができる。このような樹脂材料を貫通孔 23 に充填するには、スキージング等の方法を採用することができる。

次に、下地形成工程において、貫通孔 23 に樹脂部材 24 が充填されている導電性基材 12 の一方の面に Pd 合金膜を形成して導電性下地層 25 を形成する（図 2 (B)）。この下地形成工程は、貫通孔 23 に充填されている樹脂部材 24 の露出面に導電性を付与することが目的であり、形成される導電性下地層 25 の厚みは 0.01 ~ 0.2 μm の範囲で設定することができる。導電性下地層 25 となる Pd 合金膜は、無電解めっきにより形成することができ、また、スパッタリング、真空蒸着等の真空成膜法により形成してもよい。

#### 【0014】

40

次いで、膜形成工程において、導電性下地層 25 上にめっきにより Pd 合金膜 26 を形成する（図 2 (C)）。この Pd 合金膜 26 の形成は、電解めっきにより直接 Pd 合金膜を形成する方法、電解めっき、あるいは、無電解めっきにより Pd 合金を構成する各成分の薄膜を導電性下地層 25 上に積層し、その後、熱処理を施して成分拡散により Pd 合金膜を形成する方法等により行うことができる。形成する Pd 合金薄膜 26 の厚みは 0.5 ~ 30 μm、好ましくは 1 ~ 15 μm 程度とすることができます。

#### 【0015】

次に、除去工程において、樹脂部材 24 のみを溶解して除去することにより、水素製造用フィルタ 21 を得る（図 2 (D)）。樹脂部材 24 の溶解除去は、使用する樹脂材料に応じてアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶剤、あるいはデスマ

50

ア溶液（シブレイ（株）製）等を使用し、スプレー方式、浸漬方式等により行うことができる。

上記のように製造された水素製造用フィルタ21は、Pd合金膜26が導電性下地層25を介して導電性基材22に高い強度で固着されており、水素透過効率を高めるためにPd合金膜を薄くしても、耐久性が極めて高いフィルタである。また、接着剤は使用されていないため、耐熱性に優れ高温高圧下での使用が可能であり、さらに、改質器への装着等の作業性にも優れている。

#### 【0016】

図3は本発明の水素製造用フィルタの製造方法の他の実施形態を示す工程図である。

本発明の製造方法は、エッチング工程において、まず、導電性基材32の両面に、複数の小開口部を有するレジストパターン34a, 34bを形成する（（図3（A））。レジストパターン34aの各開口部は、導電性基材32を介してレジストパターン34bの各小開口部に対向しており、相互に対向する小開口部同士の開口面積は同じであってもよく、あるいは、一方、例えばレジストパターン34bの小開口部の開口面積の方を大きくしてもよい。このようなレジストパターン34a, 34bの小開口部の形状、寸法は、エッチング条件、導電性基材32の材質、厚み等を考慮して適宜設定することができる。上記の導電性基材32の材質、厚みは、上述の導電性基材12と同様とすることができる。また、レジストパターン34a, 34bは、例えば、従来公知のポジ型、ネガ型の感光性レジスト材料から選択した材料を塗布し、所定のマスクを介して露光、現像することにより形成することができる。

#### 【0017】

次に、上記のレジストパターン34a, 34bをマスクとして導電性基材32をエッチングすることにより、導電性基材32に微細な貫通孔33を複数形成する（図3（B））。導電性基材32のエッチングは、塩化鉄、塩化銅等のエッチング液を使用し、スプレー方式、浸漬方式、吹きかけ等により行うことができる。このようにエッチングにより導電性基材32に形成された貫通孔33は、導電性基材面32a側の開口面積や、導電性基材面32b側の開口寸法が10～500μm、好ましくは50～300μmの範囲内であり、導電性基材32の全面積に占める複数の貫通孔33の開口面積の合計が5～75%、好ましくは10～50%の範囲内とすることができる。尚、レジストパターン34a, 34bをマスクとして導電性基材32を両面からエッチングする場合、一般に、形成された貫通孔33の内壁面の略中央部に突出部位33aが生じる。したがって、このような突出部位33aが存在する場合、上記の貫通孔33における開口面積は、突出部位33aにおける開口面積とする。

#### 【0018】

次いで、膜形成工程において、導電性基材32の貫通孔33内を閉塞するように電解めっきによりPd合金膜36を形成する（図3（C））。このPd合金膜36の形成は、レジストパターン34a, 34bをマスクとして、電解めっきにより直接Pd合金膜を形成する方法、電解めっきによりPd合金を構成する各成分の薄膜を形成し、その後、熱処理を施して成分拡散によりPd合金膜を形成する方法等により行うことができる。このようなPd合金膜36の形成では、上記のエッチング工程で形成された貫通孔33の内壁面の略中央部に突出部位33aが存在する場合、この突出部位33aにて電流密度が高くなり、突出部位33aを閉塞するようにPd合金膜が形成されることになる。形成するPd合金薄膜36の厚みは0.5～30μm、好ましくは1～15μm程度とすることができる。また、上記のPd合金膜の形成前に、導電性基材32の貫通孔33内にNiストライクめつきを施し、Pd合金膜に対する密着性を高めることができる。このようなNiストライクめつきの厚みは、例えば、0.01～0.1μmの範囲で設定することができる。

#### 【0019】

次に、除去工程において、レジストパターン34a, 34bを除去することにより、水素製造用フィルタ31を得る（図3（D））。レジストパターン34a, 34bの除去は、水酸化ナトリウム溶液等を用いて行うことができる。

10

20

30

40

50

上記のように製造された水素製造用フィルタ31は、Pd合金膜36が貫通孔33を閉塞するように導電性基材32に高い強度で固着されており、水素透過効率を高めるためにPd合金膜を薄くしても、耐久性が極めて高いフィルタである。また、接着剤は使用されていなかったため、耐熱性に優れ高温高圧下での使用が可能であり、さらに、改質器への装着等の作業性にも優れている。

#### 【0020】

#### 【実施例】

次に、より具体的な実施例を示して本発明を更に詳細に説明する。

#### 「実施例1」

#### 水素製造用のフィルタの作製

10

基材として厚み50μmのSUS304材を準備し、このSUS304材の両面に感光性レジスト材料（東京応化工業（株）製OFP-R）をディップ法により塗布（膜厚7μm（乾燥時））した。次に、開口寸法（開口直径）が120μmである円形状の開口部をピッチ200μmで複数備えたフォトマスクを上記レジスト塗膜上に配し、このフォトマスクを介してレジスト塗膜を露光し、炭酸水素ナトリウム溶液を使用して現像した。これにより、開口寸法（開口直径）が120μmである円形状の開口部を有するレジストパターンをSUS304材の両面に形成した。尚、各面に形成したレジストパターンの各開口部の中心は、SUS304材を介して一致するようした。

#### 【0021】

次に、上記のレジストパターンをマスクとして、下記の条件でSUS304材をエッティングした。

#### (エッティング条件)

- ・温度：50℃
- ・塩化鉄濃度：4.5ボーメ
- ・圧力：3kg/cm<sup>2</sup>

#### 【0022】

上記のエッティング処理が終了した後、水酸化ナトリウム溶液を用いてレジストパターンを除去し、水洗した。これにより、SUS304材に複数の貫通孔が形成されてなる導電性基材を得た。形成された貫通孔は、内壁面の略中央部に突出部位を有するものであり、突出部位における開口寸法（開口直径）は70μmであった。

30

次いで、上記のSUS304材の一方の面に、厚み200μmの絶縁性フィルムを貼り付けた。（以上、貼設工程）

#### 【0023】

次に、SUS304材の絶縁性フィルムを貼設していない面に対して、下記の条件で電解銅めっきを行い、貫通孔を銅めっきで埋めると共に、SUS304材の表面に銅めっき層（厚み約80μm）を形成した。（以上、銅めっき工程）

#### (銅めっき条件)

- ・使用浴：硫酸銅めっき浴
- ・液温：30℃
- ・電流密度：1A/dm<sup>2</sup>

40

#### 【0024】

次に、絶縁性フィルムをSUS304材から剥離して除去し、この除去後のSUS304材の表面に下記の条件で電解めっきによりPd合金膜（厚み8μm）を形成した。（以上、膜形成工程）

#### (電解めっきによるPd合金膜の成膜条件)

- ・使用浴：塩化Pdめっき浴（Pd濃度：12g/L）
- ・pH：7～8
- ・電流密度：1A/dm<sup>2</sup>
- ・液温：40℃

次に、銅めっき層を選択的にエッティングして除去した。（以上、除去工程）

50

上記の銅めっき層の除去が終了した後、3 cm × 3 cm の寸法に切断して、水素製造用のフィルタとした。

#### 【0025】

##### 水素製造用フィルタの評価

上述のように作製した水素製造用フィルタを改質器に装着し、フィルタのPd合金膜にプロパンガスと水蒸気の混合物を高温高圧条件(300°C, 10 kg/cm<sup>2</sup>)で連続10時間供給し、フィルタの多孔基材側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から10時間経過するまでの間のCO濃度は8~10 ppmと極めて低く、また、水素リッチガスの流量は10 L/時であり、本発明により製造された水素製造用フィルタが優れた耐久性、水素透過効率を有することが確認された。

#### 【0026】

##### 「実施例2」

##### 水素製造用のフィルタの作製

実施例1と同様にして、SUS304材に複数の貫通孔を形成して導電性基材を得た。

次に、上記のSUS304材に下記の条件でNiストライクめっき(厚み0.01 μm)を施し、その後、上記のSUS304材の貫通孔に樹脂部材(シブレイ(株)製AZ111)を充填した。この樹脂部材の充填は、スキージングにより行った。(以上、充填工程)

##### (Niストライクめっき条件)

- ・溶組成：塩化ニッケル … 300 g/L
- ホウ酸 … 30 g/L
- ・pH: 2
- ・液温: 55~65°C
- ・電流密度: 10 A/dm<sup>2</sup>

#### 【0027】

次に、貫通孔に樹脂部材が充填されたSUS304材の一方の面に対して、下記の前処理を施し、その後、下記の条件で無電解めっきを行い、貫通孔を充填している樹脂部材表面、および、SUS304材表面に無電解Niめっき層(厚み0.4 μm)を形成して導電性下地層とした。(以上、下地形成工程)

##### (前処理)

アルカリ脱脂 → 水洗 → 化学エッティング(過硫酸アンモニウム200 g/L水溶液(20°C ± 5°C)中にて) → 水洗 → 酸処理(10%希硫酸(常温)) → 水洗 → 酸処理(30%希塩酸(常温)) → 増感

削付与液中に浸漬(組成：塩化Pd 0.5 g、塩化第一スズ25 g、塩酸300 mL、水600 mL) → 水洗

#### 【0028】

10

20

30

40

(無電解N iめっき条件)

- ・浴組成：硫酸N i … 20 g/L
- 次亜リン酸ナトリウム … 10 g/L
- 乳酸 … 3 g/L
- クエン酸ナトリウム … 5 g/L
- 酢酸ナトリウム … 5 g/L
- ・pH: 4. 5~6. 0
- ・液温: 50~65°C

10

【0029】

次に、上記の導電性下地層上に下記の条件で電解めっきによりPd合金膜（厚み8μm）を形成した。（以上、膜形成工程）

（電解めっきによるPd合金膜の成膜条件）

- ・使用浴：塩化Pdめっき浴（Pd濃度：12g/L）
- ・pH: 7~8
- ・電流密度：1A/dm<sup>2</sup>
- ・液温：40°C

20

【0030】

次に、貫通孔に充填されている樹脂部材を下記の処理浴（シブレイ（株）製デスマニア浴）を用いて溶解除去した。（以上、除去工程）

（デスマニア浴の処理条件）

- ・膨潤工程の浴組成：MLB-211 … 20体積%
- Cup-Z … 10体積%
- ・膨潤工程の浴温度：80°C
- ・粗化工程の浴組成：MLB-213A … 10体積%
- MLB-213B … 15体積%
- ・粗化工程の浴温度：80°C

30

上記の樹脂部材の除去が終了した後、3cm×3cmの寸法に切断して、水素製造用のフィルタとした。

【0031】

水素製造用フィルタの評価

上述のように作製したフィルタを改質器に装着し、実施例1と同様の条件でフィルタのPd合金膜にプロパンガスと水蒸気の混合物を供給し、フィルタの多孔基材側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から300時間経過するまでの間のCO濃度は8~10ppmと極めて低く、また、水素リッチガスの流量は10L/時であり、本発明により製造された水素製造用フィルタが優れた耐久性、水素透過効率を有することが確認された。

40

【0032】

〔実施例3〕

水素製造用のフィルタの作製

下地形成工程において、無電解めっき法に代えて、下記の条件によるスパッタリング法によりPd合金膜（厚み0.2μm）を形成して導電性下地層とした他は、実施例2と同様にして、水素製造用のフィルタを作製した。

50

## (スパッタリング条件)

- ・RFパワー：500W
- ・アルゴンガス圧： $5.4 \times 10^{-2}$  Pa
- ・DC電流：2.5A

【0033】

水素製造用フィルタの評価

上述のように作製したフィルタを改質器に装着し、実施例1と同様の条件でフィルタのPd合金膜にブタンガスと水蒸気の混合物を供給し、フィルタの多孔基材側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から300時間経過するまでの間のCO濃度は8～10ppmと極めて低く、また、水素リッチガスの流量は10L／時であり、本発明により製造された水素製造用フィルタが優れた耐久性、水素透過効率を有することが確認された。

【0034】

## 「実施例4」

水素製造用のフィルタの作製

実施例1と同様に、レジストパターンをマスクとしてエッチングによりSUS304材に複数の貫通孔を形成した。但し、エッチング処理が終了した後は、レジストパターンを除去することなくSUS304材の表面に残した。（以上、エッチング工程）

次に、上記のSUS304材の貫通孔内に下記の条件でNiストライクめっき（厚み0.2μm）を施した。

## (Niストライクめっき条件)

- ・浴組成：塩化ニッケル … 300g/L
- ホウ酸 … 30g/L
- ・pH: 2
- ・液温：55～65℃
- ・電流密度：10A/dm<sup>2</sup>

【0035】

次に、レジストパターンをマスクとして、貫通孔内を閉塞するように下記の条件で電解めっきによりPd合金膜（厚み15μm）を形成した。（以上、膜形成工程）

## (電解めっきによるPd合金膜の成膜条件)

- ・使用浴：塩化Pdめっき浴（Pd濃度：12g/L）
- ・pH: 7～8
- ・電流密度：1A/dm<sup>2</sup>
- ・液温：40℃

次に、SUS304材上のレジストパターンを5%水酸化ナトリウム水溶液を用いて除去した。（以上、除去工程）

上記のレジストパターンの除去が終了した後、3cm×3cmの寸法に切断して、水素製造用のフィルタとした。

【0036】

水素製造用フィルタの評価

上述のように作製したフィルタを改質器に装着し、実施例1と同様の条件でフィルタのPd合金膜にブタンガスと水蒸気の混合物を供給し、フィルタの多孔基材側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から300時間経過するまでの間のCO濃度は8～10ppmと極めて低く、また、水素リッチガスの流量は10L／時であり、本発明により製造された水素製造用フィルタが優れた耐久性、水素透過効率を有することが確認された。

【0037】

10

20

30

40

50

## [比較例]

水素製造用のフィルタの作製

実施例1と同様にして、SUS304材に複数の貫通孔を形成して導電性基材を得た。次に、この導電性基材に接着剤を介して厚み30μmのPd合金膜を接着して一体化し、その後、導電性基材の貫通孔に残存する接着剤をアセトンを用いて除去した。この一体化物を3cm×3cmの寸法に切断して、水素製造用のフィルタとした。

## 【0038】

水素製造用フィルタの評価

上述のように作製したフィルタを改質器に装着し、実施例1と同様の条件でフィルタのPd合金膜にブタンガスと水蒸気の混合物を供給し、フィルタの多孔基材側へ透過する水素リッチガスのCO濃度、および、水素リッチガスの流量を測定した。その結果、改質開始直後から300時間経過するまでは、CO濃度は8~10ppmと極めて低く良好であったが、300時間経過後は、接着剤が高温高圧条件で劣化したことによるPd合金膜の剥離が生じ、Pd合金膜のクラック発生等によりCO濃度が3%程度まで増大し、耐久性が悪いことが確認された。

## 【0039】

## 【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、めっきにより形成されたPd合金膜が複数の貫通孔を有する導電性基材に高い強度で固着され一体化されており、接着剤は使用されていないため、耐熱性に優れ高温高圧下での使用が可能であるとともに、Pd合金膜を薄くして水素透過効率を高めても耐久性に優れ、かつ、改質器への装着等の作業性に優れた水素製造用フィルタを製造することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素製造用フィルタの製造方法の一実施形態を示す工程図である。

【図2】本発明の水素製造用フィルタの製造方法の他の実施形態を示す工程図である。

【図3】本発明の水素製造用フィルタの製造方法の他の実施形態を示す工程図である。

## 【符号の説明】

1 1, 2 1, 3 1 … 水素製造用フィルタ

1 2, 2 2, 3 2 … 導電性基材

1 3, 2 3, 3 3 … 貫通孔

1 4 … 絶縁性フィルム

1 5 … 銅めっき層

1 6 … Pd合金膜

2 4 … 樹脂部材

2 5 … 導電性下地層

2 6 … Pd合金膜

3 4 a, 3 4 b … レジストパターン

3 6 … Pd合金膜

10

20

30

【図 1】

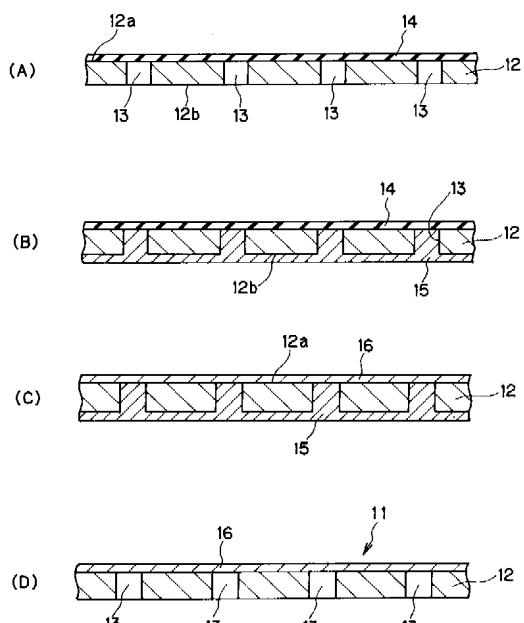


FIG. 1

【図2】

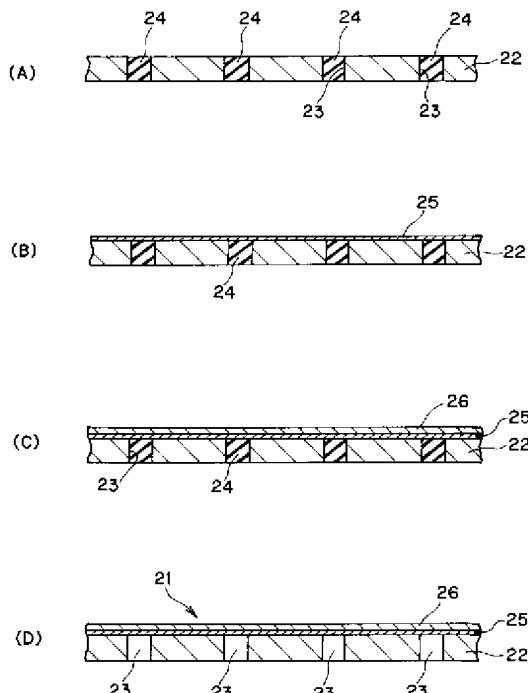


FIG. 2

【図3】

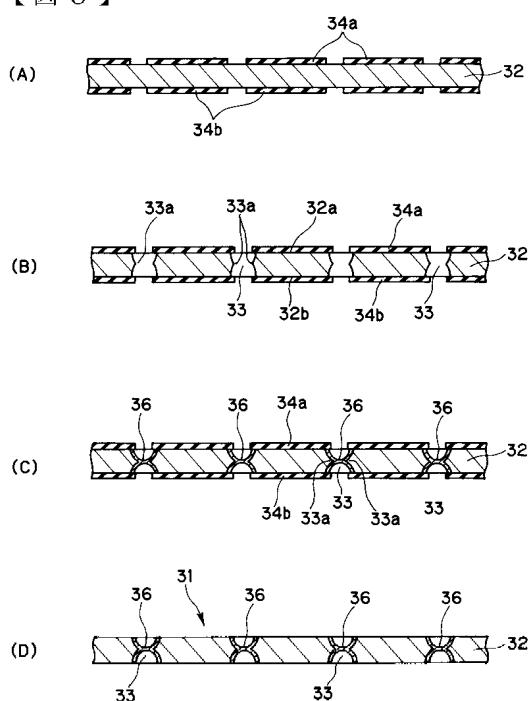


FIG. 3

---

フロントページの続き

(51) Int. C1. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C 2 5 D 5/02	C 2 5 D 5/02	B
C 2 5 D 5/26	C 2 5 D 5/26	E
C 2 5 D 5/50	C 2 5 D 5/26	Q
C 2 5 D 7/00	C 2 5 D 5/50	
// C 0 1 B 3/56	C 2 5 D 7/00	G
H 0 1 M 8/06	C 2 5 D 7/00	R
	C 2 5 D 7/00	Y
	C 0 1 B 3/56	Z
	H 0 1 M 8/06	G

F ターム(参考) 4K024 AA24 AB02 AB08 AB17 BA04 BB09 BB27 BC07 DA09 DB01  
FA05 GA01 GA16  
5H027 AA06 BA01 BA16

JAPANESE [JP,2004-057993,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART  
EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE  
DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS CORRECTION OR  
AMENDMENT

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**DETAILED DESCRIPTION**

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

## [Field of the Invention]

This invention relates to the manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture for starting the manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture, especially carrying out steam reforming of various kinds of hydrocarbon system fuel to fuel cells, and generating hydeogen-rich gas.

[0002]

## [Description of the Prior Art]

In recent years, there being no generating of global warming gases, such as carbon dioxide, in the viewpoint of earth environment protection, and using hydrogen as fuel, since energy efficiency is high attracts attention. In that hydrogen is directly convertible for electric power, and the cogeneration system using the heat to generate, especially the fuel cell attracts attention from a high energy conversion efficiency being possible. Although space development has been adopted on special conditions, such as ocean development, these days, the development to a car or a home distributed power supply use is following the fuel cell until now. The fuel cell for portable devices is also developed.

[0003]

A fuel cell is a power plant which makes the hydeogen-rich gas produced by reforming hydrocarbon system fuel, such as natural gas, gasoline, commercial butane, and methanol, and oxygen in the air react electrochemically, and takes out the electrical and electric equipment directly. Generally the fuel cell comprises a reformer which carries out steam reforming of the hydrocarbon system fuel, and generates hydeogen-rich gas, a fuel cell body made to generate the electrical and electric equipment, a converter which changes the generated DC electricity into exchange, etc.

Such a fuel cell has five kinds, a phosphoric acid fuel cell (PAFC), a fused

Drawing selection Representative draw

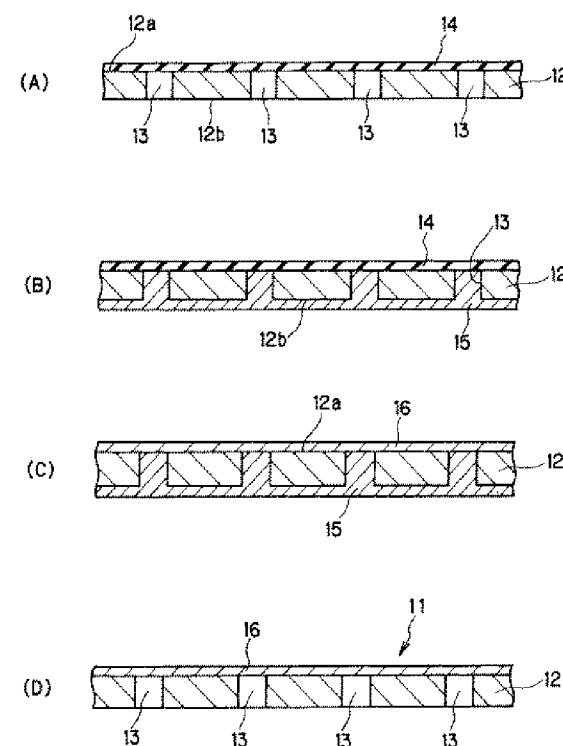


FIG. 1

[Translation done.]

carbonate fuel cell (MCFC), a solid oxide type fuel cell (SOFC), an alkaline fuel cell (AFC), and a polymer electrolyte fuel cell (PEFC), according to an electrolyte, a reaction gestalt, etc. which are used for a fuel cell body. Among these, the polymer electrolyte fuel cell (PEFC) is provided with advantageous conditions in the point that an electrolyte is a solid, as compared with other fuel cells, such as a phosphoric acid fuel cell (PAFC) and an alkaline fuel cell (AFC). [0004]

However, a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) uses platinum for a catalyst, and since its operating temperature is low, an electrode catalyst carries out poisoning of it by a little COs, and there is a fault that performance degradation is remarkable in especially a high current density field. For this reason, it is necessary to reduce the CO concentration contained in the reformed gas (hydrogen-rich gas) generated with the reformer to about 10 ppm, and to manufacture high purity hydrogen.

As one of the methods of CO removal from reformed gas, the membrane-separation method which uses Pd alloy membrane as a filter is used. The Pd alloy membrane can penetrate only hydrogen theoretically, if there is neither a pinhole nor a crack in a film, and it penetrates hydrogen to a low-water-flow matter part pressure side by making the reformed gas side into high temperature high pressure (for example, 300 \*\*, 3-100kg/cm<sup>2</sup>).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

Since the transmission rate of hydrogen is in inverse proportion to thickness, the above membrane-separation methods require thin film-ization, but. Pd alloy membrane arranged the base material of porous structure to the low-water-flow matter part pressure side of Pd alloy membrane, when thin film-ization up to about 30 micrometers was a limit and thickness used alone the Pd alloy membrane which is about about ten micrometers from the field of a mechanical strength. However, since the reformer was equipped with Pd alloy membrane and a base material by the different body, there was a problem that the workability for obtaining a good ceiling is bad, and \*\*\*\* of Pd alloy membrane and a base material arose, and the endurance of Pd alloy membrane was not enough.

In order to solve the above-mentioned problem, the filter which used adhesives and unified Pd alloy membrane and the base material of porous structure is developed. However, adhesives needed to be removed from the Pd alloy membrane located in the pore of a base material, and there was a problem that a manufacturing process was complicated. Since it was used under high temperature high pressure in the reformer, degradation of adhesives was not avoided but the endurance of the filter was insufficient.

This invention is made in view of the above situations, and is a thing.

The purpose is to use it for a reformer, to stabilize hydrogen gas of a high grade, and to provide the manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture which can be manufactured.

[0006]

[Means for Solving the Problem]

In order to attain such a purpose, this invention, An attachment process of sticking an insulation film on one [ which has two or more breakthroughs ] field of a conductive base material, A coppering process which forms a copper plating layer so that said breakthrough may be buried to a field of said conductive base material which is not sticking this insulation film, It had composition which has a film formation process of forming Pd alloy membrane in a conductive base material side after removing said insulation film with plating, and a removal process which removes said copper plating layer by selective etching.

This invention like a packer who fills up with a resin member this breakthrough of a conductive base material that has two or more breakthroughs, A ground

formation process which forms Pd alloy membrane to one field of said conductive base material with either nonelectrolytic plating and vacuum film formation method, and forms a conductive foundation layer in it, It had composition which has a film formation process of forming Pd alloy membrane with plating on said conductive foundation layer, and a removal process which dissolves and removes only said resin member.

[0007]

As other modes of this invention, it had composition which forms Pd alloy membrane with electrolysis plating at said film formation process.

As other modes of this invention, at said film formation process, a thin film of each ingredient which constitutes Pd alloy first was laminated with plating, and it had after that composition which performs heat treatment and forms Pd alloy membrane by ingredient diffusion.

An etching process which this invention forms a predetermined resist pattern in both sides of a conductive base material, and etches said conductive base material from both sides by using this resist pattern as a mask, and forms two or more breakthroughs, It had composition which has a film formation process of forming Pd alloy membrane with electrolysis plating so that inside of said breakthrough of said conductive base material may be blockaded, and a removal process which removes said resist pattern.

As other modes of this invention, at said film formation process, a thin film of each ingredient which constitutes Pd alloy first was laminated with electrolysis plating, and it had after that composition which performs heat treatment and forms Pd alloy membrane by ingredient diffusion.

As other modes of this invention, said conductive base material was considered as composition which is a stainless steel board.

In above this inventions, since it adheres to a conductive base material and unites with it by high intensity even if Pd alloy membrane is thin, it becomes what has the very high endurance of a filter.

[0008]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the embodiment of this invention is described with reference to drawings.

Drawing 1 is process drawing showing one embodiment of the manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture of this invention.

The manufacturing method of this invention sticks the insulation film 14 on one [ which has two or more breakthroughs 13 ] field 12a of the conductive base material 12 in an attachment process first (.). (Drawing 1(A)) As construction material of the conductive base material 12, the stainless steel of the austenite of SUS304 and SUS430 grade and a ferrite series, etc. can be mentioned, and 20-500 micrometers of thickness can be preferably set up suitably within the limits of 50-300 micrometers. Etching to which the breakthrough 13 passed the predetermined resist pattern, Form by punching, laser beam machining, or other means, and the opening size of each breakthrough 13 10-500 micrometers, The sum total of the effective area product of two or more breakthroughs 13 occupied to the whole surface product of the conductive base material 12 can be preferably made [ within the limits of 50-300 micrometers ] desirable 10 to 50% of within the limits 5 to 75%. The above-mentioned opening size is a diameter when the aperture shape of the breakthrough 13 is a circle configuration, and in the case of a polygon etc., aperture shape is the average of a maximum-mandibular-movements part and the maximum small aperture part. In the following and this invention, it is the same.

[0009]

Resin films, such as polyethylene terephthalate, polypropylene, and polycarbonate, can be used for the above-mentioned insulation film 14. The thickness of such an insulation film 14 can be suitably set up in consideration of

construction material, electric insulation performance, film strength, etc., for example, can be about 30-300 micrometers. Attachment of the insulation film 14 to the conductive base material 12 top can be performed by the method which used adhesives, such as a polyamide system, the method using the thermal melting arrival nature of the insulation film, etc.

Next, in a coppering process, copper plating is performed to the conductive base material side 12b which is not sticking the insulation film 14, and the copper plating layer 15 is formed so that the breakthrough 13 may be buried (drawing 1 (B)). It is the purpose that this coppering process buries the breakthrough 13 by copper plating, and there is no restriction in particular in the thickness of the copper plating layer 15 formed on the conductive base material side 12b, and shape.

[0010]

Subsequently, in a film formation process, the above-mentioned insulation film 14 is removed and Pd alloy membrane 16 is formed with plating on the conductive base material side 12a after removal (drawing 1 (C)). Exfoliation or the dissolution can perform removal of the insulation film 14. The way formation of Pd alloy membrane 16 forms Pd alloy membrane directly with electrolysis plating, electrolysis plating, Or the thin film of each ingredient which constitutes Pd alloy with nonelectrolytic plating can be laminated on the conductive base material side 12a, and it can carry out after that by the method of performing heat treatment and forming Pd alloy membrane by ingredient diffusion, etc. For example, Pd alloying can be carried out by forming Pd by a thickness of 10 micrometers with plating, forming Ag by a thickness of 1 micrometer with plating on this, and performing 250 \*\* and heat treatment for 10 minutes after that. Heat treatment may be performed after performing composite platings, such as three layers of Pd/Ag/Pd, and four layers of Pd/Ag/Pd/Ag. 0.5-30 micrometers of thickness of the Pd alloy thin film 16 to form can be about 1-15 micrometers preferably.

The adhesion over Pd alloy membrane 16 formed in the conductive base material side 12a, for example by performing nickel strike plating can be improved. The thickness of such nickel strike plating can be set up in 0.01-0.1 micrometer, for example.

[0011]

Next, in a removal process, the filter 11 for hydrogen manufacture is obtained by removing the copper plating layer 15 from selective etching (drawing 1 (D)). the etching reagent of an ammonia system is used for selective etching -- a spray method and an immersion system -- blowing -- etc. -- it can carry out.

In order that Pd alloy membrane 16 may have adhered by high intensity to the conductive base material 12 and the filter 11 for hydrogen manufacture manufactured as mentioned above may raise [ Pd alloy membrane ] hydrogen permeation efficiency, even if it makes Pd alloy membrane thin, it is a filter whose endurance is very high. Since it is not used, adhesives are excellent in heat resistance, and the use under high temperature high pressure is possible for them, and they are excellent also in workability, such as wearing to a reformer, further.

[0012]

Drawing 2 is process drawing showing other embodiments of the manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture of this invention.

First, it sets like a packer and two or more breakthroughs 23 provided in the conductive base material 22 are filled up with the resin member 24 (.). (drawing 2)

(A) Construction material of the conductive base material 22 and thickness can be made to be the same as that of the above-mentioned conductive base material 12, and can also make the formation method of the breakthrough 23, a size, and formation density be the same as that of the above-mentioned breakthrough 13. After the conductive base material 22 forms the breakthrough 23, it can perform

nickel strike plating and can improve the adhesion over the Pd alloy membrane formed by a post process. The thickness of such nickel strike plating can be set up in 0.01-0.1 micrometer, for example.

[0013]

The above-mentioned resin member shows the tolerance stable in the below-mentioned ground formation process and the film formation process, and can carry out dissolution removal certainly in a removal process, and novolac system resist resin etc. can be used for it. In order to fill up the breakthrough 23 with such a resin material, methods, such as skiing JINGU, are employable.

Next, in a ground formation process, Pd alloy membrane is formed in one field of the conductive base material 12 with which the breakthrough 23 is filled up with the resin member 24, and the conductive foundation layer 25 is formed (drawing 2(B)). It is the purpose that this ground formation process gives conductivity to the exposed surface of the resin member 24 with which the breakthrough 23 is filled up, and the thickness of the conductive foundation layer 25 formed can be set up in 0.01-0.2 micrometer. The Pd alloy membrane used as the conductive foundation layer 25 can be formed with nonelectrolytic plating, and may be formed with vacuum film formation method, such as sputtering and vacuum deposition.

[0014]

Subsequently, in a film formation process, Pd alloy membrane 26 is formed with plating on the conductive foundation layer 25 (drawing 2(C)). The way formation of this Pd alloy membrane 26 forms Pd alloy membrane directly with electrolysis plating, electrolysis plating, Or the thin film of each ingredient which constitutes Pd alloy with nonelectrolytic plating can be laminated on the conductive foundation layer 25, and it can carry out after that by the method of performing heat treatment and forming Pd alloy membrane by ingredient diffusion, etc. 0.5-30 micrometers of thickness of the Pd alloy thin film 26 to form can be about 1-15 micrometers preferably.

[0015]

Next, in a removal process, the filter 21 for hydrogen manufacture is obtained by dissolving and removing only the resin member 24 (drawing 2(D)). According to the resin material to be used, solvents, such as acetone, methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone, or a DESUMIA solution (product made from SHIPUREI) can be used, and a spray method, an immersion system, etc. can perform dissolution removal of the resin member 24.

In order that Pd alloy membrane 26 may have adhered to the conductive base material 22 by high intensity via the conductive foundation layer 25 and the filter 21 for hydrogen manufacture manufactured as mentioned above may raise [ Pd alloy membrane ] hydrogen permeation efficiency, even if it makes Pd alloy membrane thin, it is a filter whose endurance is very high. Since it is not used, adhesives are excellent in heat resistance, and the use under high temperature high pressure is possible for them, and they are excellent also in workability, such as wearing to a reformer, further.

[0016]

Drawing 3 is process drawing showing other embodiments of the manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture of this invention.

The manufacturing method of this invention forms in both sides of the conductive base material 32 first the resist patterns 34a and 34b which have two or more small openings in an etching process (.). (drawing 3(A)) Each opening of the resist pattern 34a has countered each small opening of the resist pattern 34b via the conductive base material 32, The effective area product of the small openings which counter mutually may be the same, or, on the other hand, may enlarge the effective area product of the small opening of the resist pattern 34b. The shape of such a small opening of the resist patterns 34a and 34b and a size can be suitably

set up in consideration of an etching condition, the construction material of the conductive base material 32, thickness, etc. Construction material of the above-mentioned conductive base material 32 and thickness can be made to be the same as that of the above-mentioned conductive base material 12. The resist patterns 34a and 34b can be formed by applying the material chosen from the photosensitive resist material of a publicly known positive type and a negative mold for example, conventionally, and passing and developing [ expose and ] a predetermined mask.

[0017]

Next, two or more detailed breakthroughs 33 are formed in the conductive base material 32 by etching the conductive base material 32 by using the above-mentioned resist patterns 34a and 34b as a mask (drawing 3 (B)). Etching of the conductive base material 32 uses etching reagents, such as ferric chloride and a copper chloride, -- a spray method and an immersion system -- blowing -- etc. -- it can carry out. Thus, the breakthrough 33 formed in the conductive base material 32 by etching, The effective area product by the side of the conductive base material side 32a and the opening size by the side of the conductive base material side 32b 10-500 micrometers, It is within the limits of 50-300 micrometers preferably, and the sum total of the effective area product of two or more breakthroughs 33 occupied to the whole surface product of the conductive base material 32 can make it desirable 10 to 50% of within the limits 5 to 75%. When etching the conductive base material 32 from both sides by using the resist patterns 34a and 34b as a mask, generally the projecting site 33a produces in the approximately center part of the internal surface of the formed breakthrough 33. Therefore, when such a projecting site 33a exists, the effective area product in the above-mentioned breakthrough 33 is taken as the effective area product in the projecting site 33a.

[0018]

Subsequently, in a film formation process, Pd alloy membrane 36 is formed with electrolysis plating so that the inside of the breakthrough 33 of the conductive base material 32 may be blockaded (drawing 3 (C)). Formation of this Pd alloy membrane 36 uses the resist patterns 34a and 34b as a mask, The thin film of each ingredient which constitutes Pd alloy with the method of forming Pd alloy membrane directly with electrolysis plating and electrolysis plating can be formed, and it can carry out after that by the method of performing heat treatment and forming Pd alloy membrane by ingredient diffusion, etc. In formation of such Pd alloy membrane 36, when the projecting site 33a exists in the approximately center part of the internal surface of the breakthrough 33 formed by the above-mentioned etching process, current density becomes high in this projecting site 33a, and Pd alloy membrane will be formed so that the projecting site 33a may be blockaded. 0.5-30 micrometers of thickness of the Pd alloy thin film 36 to form can be about 1-15 micrometers preferably. Before formation of the above-mentioned Pd alloy membrane, nickel strike plating can be performed in the breakthrough 33 of the conductive base material 32, and the adhesion over Pd alloy membrane can be improved. The thickness of such nickel strike plating can be set up in 0.01-0.1 micrometer, for example.

[0019]

Next, in a removal process, the filter 31 for hydrogen manufacture is obtained by removing the resist patterns 34a and 34b (drawing 3 (D)). Removal of the resist patterns 34a and 34b can be performed using a sodium hydroxide solution etc. In order to have adhered to the conductive base material 32 by high intensity so that Pd alloy membrane 36 may blockade the breakthrough 33, and for the filter 31 for hydrogen manufacture manufactured as mentioned above to raise hydrogen permeation efficiency, even if it makes Pd alloy membrane thin, it is a filter whose endurance is very high. Since it is not used, adhesives are excellent in heat

resistance, and the use under high temperature high pressure is possible for them, and they are excellent also in workability, such as wearing to a reformer, further.

[0020]

[Example]

Next, a more concrete example is shown and this invention is explained still in detail.

[Example 1]

Production of the filter for hydrogen manufacture

50-micrometer-thick SUS304 material was prepared as a substrate, and the photosensitive resist material (OFPR by TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) was applied to both sides of this SUS304 material with the dip method (7 micrometers (at the time of desiccation) of thickness). Next, the opening size (opening diameter) arranged the photo mask provided with two or more openings of the circle configuration which is 120 micrometers by pitch 200micrometer on the above-mentioned resist coating, and exposed the resist application film via this photo mask, and negatives were developed using the sodium bicarbonate solution. Thereby, the opening size (opening diameter) formed in both sides of SUS304 material the resist pattern which has an opening of the circle configuration which is 120 micrometers. The center of each opening of the resist pattern formed in each field was carried out as [ be / via SUS304 material / in agreement ].

[0021]

Next, SUS304 material was etched on condition of the following by using the above-mentioned resist pattern as a mask.

(Etching condition)

- Temperature : 50 \*\*
- Ferric chloride concentration : 45 Baumes
- Pressure : 3 kg/cm<sup>2</sup>

[0022]

After the above-mentioned etching process was completed, the resist pattern was removed and rinsed using the sodium hydroxide solution. This obtained the conductive base material with which it comes to form two or more breakthroughs in SUS304 material. The formed breakthrough has a projecting site in the approximately center part of an internal surface.

The opening size (opening diameter) in a projecting site was 70 micrometers.

Subsequently, the 200-micrometer-thick insulation film was stuck on one field of the above-mentioned SUS304 material. (Above, attachment process)

[0023]

Next, to the field which is not sticking the insulation film of SUS304 material, performed electrolytic copper plating on condition of the following, and the breakthrough was filled up with copper plating, and the copper plating layer (about 80 micrometers in thickness) was formed in the surface of SUS304 material. (Above, coppering process)

(Copper-plating conditions)

- Use bath : copper sulfate plating bath
- Solution temperature : 30 \*\*
- Current density : 1 A/dm<sup>2</sup>

[0024]

Next, it exfoliated, the insulation film was removed from SUS304 material, and Pd alloy membrane (8 micrometers in thickness) was formed in the surface of the SUS304 material after this removal with electrolysis plating on condition of the following. (Above, film formation process)

(Film formation condition of the Pd alloy membrane by electrolysis plating)

- Use bath : chloridation Pd plating bath (Pd concentration: 12 g/L)
- pH:7-8

- Current density : 1 A/dm<sup>2</sup>
- Solution temperature : 40 \*\*

Next, the copper plating layer was etched selectively and removed. (Above, removal process)

After removal of the above-mentioned copper plating layer was completed, it cut in the size which are 3 cm x 3 cm, and was considered as the filter for hydrogen manufacture.

[0025]

#### Evaluation of the filter for hydrogen manufacture

A reformer is equipped with the filter for hydrogen manufacture produced as mentioned above, and they are high-temperature-high-pressure conditions (300 \*\*) about the mixture of commercial butane and a steam to the Pd alloy membrane of a filter. It supplied continuously by 10kg/[cm ]<sup>2</sup> for 10 hours, and the CO concentration of the hydeogen-rich gas penetrated to the porous base material side of a filter and the flow of hydeogen-rich gas were measured. CO concentration until 10 hours pass from immediately after a refining start is very as low as 8-10 ppm, and it is a flow of hydeogen-rich gas at 10L / the time, and the result checked having the endurance excellent in the filter for hydrogen manufacture manufactured by this invention, and hydrogen permeation efficiency.

[0026]

#### [Example 2]

#### Production of the filter for hydrogen manufacture

Like Example 1, two or more breakthroughs were formed in SUS304 material, and the conductive base material was obtained.

Next, nickel strike plating (0.01 micrometer in thickness) is performed to the above-mentioned SUS304 material on condition of the following.

Then, the breakthrough of the SUS304 material of \*\* was filled up with the resin member (AZ111 made from SHIPUREI).

Skiing JINGU performed restoration of this resin member. (Above, packer degree)

#### (N 1ストライクめっき条件)

- ・浴組成：塩化ニッケル … 300 g/L  
ホウ酸 … 30 g/L
- ・pH : 2
- ・液温 : 55 ~ 65 °C
- ・電流密度 : 10 A/dm<sup>2</sup>

[0027]

Next, the following pretreatment is performed to one field of SUS304 material where the breakthrough was filled up with the resin member.

Then, nonelectrolytic plating was performed on condition of \*\*, the non-electrolytic nickel plating layer (0.4 micrometer in thickness) was formed in the resin member surface filled up with the breakthrough, and the SUS304 material surface, and it was considered as the conductive foundation layer.

(Above, ground formation process)

(Pretreatment)

Alkaline degreasing -> Rinsing -> Chemical etching (in inside of 200 g/L of ammonium persulfate solution (20 \*\* \*\*5 \*\*)) -> Rinsing -> Acid treatment (10% dilute sulfuric acid (ordinary temperature)) -> Rinsing -> Acid treatment (30% dilute hydrochloric acid (ordinary temperature)) -> Sensitization

It is immersion (presentation: chloridation Pd0.5g, the stannous chloride 25g, chloride 300mL, water 600mL) in \*\*\*\*\*. -> It rinses.

[0028]

### (無電解N iめっき条件)

- 浴組成：硫酸N i                   … 20 g/L
- 次亜リン酸ナトリウム     … 10 g/L
- 乳酸                       … 3 g/L
- クエン酸ナトリウム     … 5 g/L
- 酢酸ナトリウム           … 5 g/L
- pH : 4. 5~6. 0
- 液温 : 50~65°C

[0029]

Next, Pd alloy membrane (8 micrometers in thickness) was formed with electrolysis plating on condition of the following on the above-mentioned conductive foundation layer. (Above, film formation process)

(Film formation condition of the Pd alloy membrane by electrolysis plating)

- Use bath : chloridation Pd plating bath (Pd concentration: 12 g/L)

- pH:7-8

- Current density : 1 A/dm<sup>2</sup>

- Solution temperature : 40 \*\*

[0030]

Next, dissolution removal of the resin member with which the breakthrough is filled up was carried out using the following treatment bath (DESUMIA bath made from SHIPUREI). (Above, removal process)

### (デスマニア浴の処理条件)

- 膨潤工程の浴組成 : M L B - 2 1 1     … 20 体積%
- C u p - Z     … 10 体積%
- 膨潤工程の浴温度 : 80°C
- 粗化工程の浴組成 : M L B - 2 1 3 A     … 10 体積%
- M L B - 2 1 3 B     … 15 体積%
- 粗化工程の浴温度 : 80°C

After removal of the above-mentioned resin member was completed, it cut in the size which are 3 cm x 3 cm, and was considered as the filter for hydrogen manufacture.

[0031]

### Evaluation of the filter for hydrogen manufacture

The reformer was equipped with the filter produced as mentioned above, the mixture of commercial butane and a steam was supplied to the Pd alloy membrane of the filter on the same conditions as Example 1, and the CO concentration of the hydeogen-rich gas penetrated to the porous base material side of a filter and the flow of hydeogen-rich gas were measured. CO

concentration until 300 hours pass from immediately after a refining start is very as low as 8-10 ppm, and it is a flow of hydrogen-rich gas at 10L / the time, and the result checked having the endurance excellent in the filter for hydrogen manufacture manufactured by this invention, and hydrogen permeation efficiency.

[0032]

[Example 3]

Production of the filter for hydrogen manufacture

In the ground formation process, it replaced with the nonelectrolytic plating method, and formed Pd alloy membrane (0.2 micrometer in thickness) by the sputtering process by the following conditions, and it was considered as the conductive foundation layer, and also the filter for hydrogen manufacture was produced like Example 2.

(Sputtering condition)

- RF power : 500W
- Argon gas pressure :  $5.4 \times 10^{-2}$ Pa
- DC current : 2.5A

[0033]

Evaluation of the filter for hydrogen manufacture

The reformer was equipped with the filter produced as mentioned above, the mixture of commercial butane and a steam was supplied to the Pd alloy membrane of the filter on the same conditions as Example 1, and the CO concentration of the hydrogen-rich gas penetrated to the porous base material side of a filter and the flow of hydrogen-rich gas were measured. CO concentration until 300 hours pass from immediately after a refining start is very as low as 8-10 ppm, and it is a flow of hydrogen-rich gas at 10L / the time, and the result checked having the endurance excellent in the filter for hydrogen manufacture manufactured by this invention, and hydrogen permeation efficiency.

[0034]

[Example 4]

Production of the filter for hydrogen manufacture

Two or more breakthroughs were formed in SUS304 material by etching by using a resist pattern as a mask like Example 1. However, after the etching process was completed, it left the surface of SUS304 material, without removing a resist pattern. (Above, etching process)

Next, nickel strike plating (0.2 micrometer in thickness) was performed on condition of the following in the breakthrough of the above-mentioned SUS304 material.

**(N1ストライクめっき条件)**

- 浴組成：塩化ニッケル … 300 g/L  
ホウ酸 … 30 g/L
- pH : 2
- 液温 : 55~65°C
- 電流密度 : 10 A/dm<sup>2</sup>

[0035]

Next, by using a resist pattern as a mask, Pd alloy membrane (15 micrometers in thickness) was formed with electrolysis plating on condition of the following so that the inside of a breakthrough might be blockaded. (Above, film formation process)

(Film formation condition of the Pd alloy membrane by electrolysis plating)

- Use bath : chloridation Pd plating bath (Pd concentration: 12 g/L)

- pH:7-8

- Current density : 1 A/dm<sup>2</sup>

- Solution temperature : 40 \*\*

Next, the resist pattern on SUS304 material was removed using sodium hydroxide solution 5%. (Above, removal process)

After removal of the above-mentioned resist pattern was completed, it cut in the size which are 3 cm x 3 cm, and was considered as the filter for hydrogen manufacture.

[0036]

#### Evaluation of the filter for hydrogen manufacture

The reformer was equipped with the filter produced as mentioned above, the mixture of commercial butane and a steam was supplied to the Pd alloy membrane of the filter on the same conditions as Example 1, and the CO concentration of the hydeogen-rich gas penetrated to the porous base material side of a filter and the flow of hydeogen-rich gas were measured. CO concentration until 300 hours pass from immediately after a refining start is very as low as 8-10 ppm, and it is a flow of hydeogen-rich gas at 10L / the time, and the result checked having the endurance excellent in the filter for hydrogen manufacture manufactured by this invention, and hydrogen permeation efficiency.

[0037]

#### [Comparative example]

#### Production of the filter for hydrogen manufacture

Like Example 1, two or more breakthroughs were formed in SUS304 material, and the conductive base material was obtained. Next, via adhesives, 30-micrometer-thick Pd alloy membrane is pasted up on this conductive base material, and it unites with it.

Then, the adhesives which remain in the breakthrough of a conductive base material were removed using acetone.

This integrated object was cut in size of 3 cm x 3 cm, and it was considered as the filter for hydrogen manufacture.

[0038]

#### Evaluation of the filter for hydrogen manufacture

The reformer was equipped with the filter produced as mentioned above, the mixture of commercial butane and a steam was supplied to the Pd alloy membrane of the filter on the same conditions as Example 1, and the CO concentration of the hydeogen-rich gas penetrated to the porous base material side of a filter and the flow of hydeogen-rich gas were measured. As a result, CO concentration was very low [ as 8-10 ppm ] good until 300 hours passed from immediately after a refining start, but. Exfoliation of the Pd alloy membrane by adhesives having deteriorated on high-temperature-high-pressure conditions produced after 300-hour progress, CO concentration increased to about 3% by the crack generation of Pd alloy membrane, etc., and it was checked that endurance is bad.

[0039]

#### [Effect of the Invention]

Since according to this invention the Pd alloy membrane formed by plating adheres to the conductive base material which has two or more breakthroughs, and is united with it by high intensity and adhesives are not used, as explained in full detail above, While excelling in heat resistance and the use under high temperature high pressure being possible, it becomes possible to manufacture the filter for hydrogen manufacture which was excellent in endurance even if Pd alloy membrane was made thin and it raised hydrogen permeation efficiency, and was excellent in workability, such as wearing to a reformer.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is process drawing showing one embodiment of the manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture of this invention.

[Drawing 2] It is process drawing showing other embodiments of the manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture of this invention.

[Drawing 3] It is process drawing showing other embodiments of the manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture of this invention.

[Description of Notations]

11, 21, 31 -- Filter for hydrogen manufacture

12, 22, 32 -- Conductive base material

13, 23, 33 -- Breakthrough

14 -- Insulation film

15 -- Copper plating layer

16 -- Pd alloy membrane

24 -- Resin member

25 -- Conductive foundation layer

26 -- Pd alloy membrane

34a, 34b -- Resist pattern

36 -- Pd alloy membrane

---

[Translation done.]

JAPANESE

[JP,2004-057993,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION  
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE  
DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS  
CORRECTION OR AMENDMENT

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

**CLAIMS**

[Claim(s)]

[Claim 1]

An attachment process of sticking an insulation film on one [ which has two or more breakthroughs ] field of a conductive base material,

A coppering process which forms a copper plating layer so that said breakthrough may be buried to a field of said conductive base material which is not sticking this insulation film,

A film formation process of forming Pd alloy membrane in a conductive base material side after removing said insulation film with plating,

A manufacturing method of a filter for hydrogen manufacture having a removal process which removes said copper plating layer by selective etching.

[Claim 2]

Like a packer who fills up with a resin member this

Drawing selection Representative draw

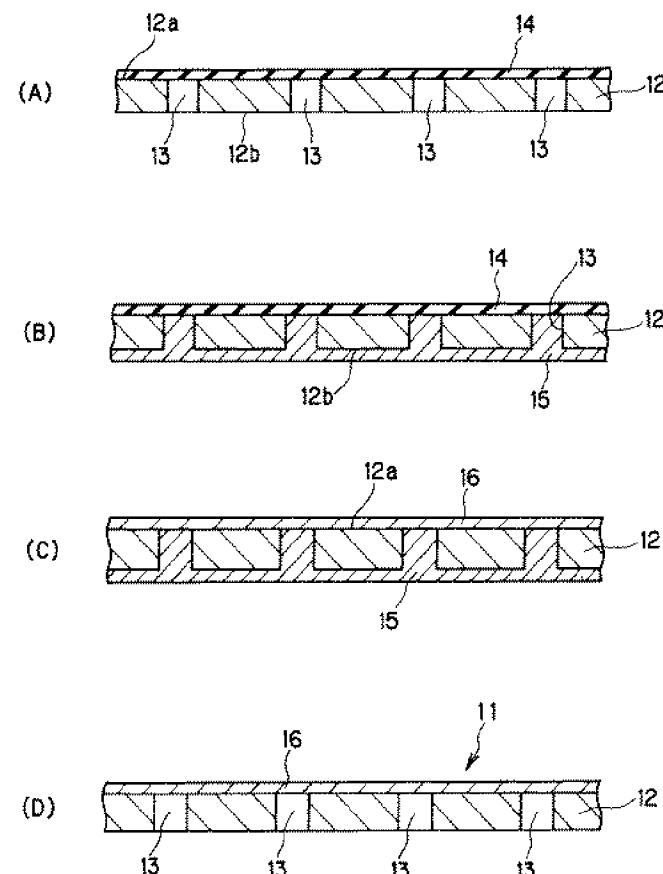


FIG. 1

[Translation done.]

breakthrough of a conductive base material that has two or more breakthroughs,  
A ground formation process which forms Pd alloy membrane to one field of said conductive base material with either nonelectrolytic plating and vacuum film formation method, and forms a conductive foundation layer in it,  
A film formation process of forming Pd alloy membrane with plating on said conductive foundation layer,  
A manufacturing method of a filter for hydrogen manufacture having a removal process which dissolves and removes only said resin member.

[Claim 3]

A manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture according to claim 1 or 2 characterized by forming Pd alloy membrane with electrolysis plating in said film formation process.

[Claim 4]

A manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture according to claim 1 or 2 laminating with plating a thin film of each ingredient which constitutes Pd alloy from said film formation process first, performing heat treatment after that, and forming Pd alloy membrane by ingredient diffusion.

[Claim 5]

An etching process which forms a predetermined resist pattern in both sides of a conductive base material, etches said conductive base material from both sides by using this resist pattern as a mask, and forms two or more breakthroughs,

A film formation process of forming Pd alloy membrane with electrolysis plating so that inside of said breakthrough of said conductive base material may be blockaded,

A manufacturing method of a filter for hydrogen manufacture having a removal process which removes said resist pattern.

[Claim 6]

A manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture according to claim 5 laminating a thin film of each ingredient which constitutes Pd alloy from said film formation process first with electrolysis plating, performing heat treatment after that, and forming Pd alloy membrane by ingredient diffusion.

[Claim 7]

A manufacturing method of the filter for hydrogen manufacture according to any one of claims 1 to 6, wherein said conductive base material is a stainless steel board.

[Translation done.]